

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-053001

(43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08K 3/22
C08K 9/02
C09J163/00
H01L 21/52

(21)Application number : 07-228583

(71)Applicant : ADMATECHS:KK
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.08.1995

(72)Inventor : KATO YUKIHIRO
KONDO KATSUMI
SUMIDA KAZUMASA
SHIOBARA TOSHIO

(54) ELECTROCONDUCTIVE EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroconductive epoxy resin composition which can give a cured product excellent in thermal conductivity, electrical conductivity and stress characteristics and can be desirably used as a die bonding material in the semiconductor industries.

SOLUTION: This electroconductive epoxy resin composition comprises an epoxy resin, a curing agent and an inorganic filler, wherein the inorganic filler comprises particles prepared by applying or sticking silver to the surface of a powder of an oxide, a composite oxide or a nitride of at least one metallic element selected from among Al, Si, B and Mg.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3178309

[Date of registration] 13.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-53001

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NKV		C 0 8 L 63/00	NKV
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
9/02	NLD		9/02	NLD
C 0 9 J 163/00	JFN		C 0 9 J 163/00	JFN
H 0 1 L 21/52			H 0 1 L 21/52	E
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願平7-228583

(22)出願日 平成7年(1995)8月14日

(71)出願人 592218964

株式会社アドマテックス

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 加藤 幸宏

愛知県岡崎市欠町字三田田北通り7番地21号

(72)発明者 近藤 克巳

愛知県豊田市水源町2丁目22番91号

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 熱伝導性、電気伝導性及び応力特性に優れた硬化物を与え、半導体業界においてダイボンダ材として好適に使用できる導電性エポキシ樹脂組成物を得る。

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤としてAl、Si、B及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属元素の金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末の表面に銀を被覆又は付着させた粒子を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤としてAl、Si、B及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属元素の金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末の表面に銀を被覆又は付着させた粒子を配合することを特徴とする導電性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 無機質充填剤の熱伝導率が 5 W/mK 以上である請求項1記載の導電性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のダイボンド材用導電性エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱伝導性、電気伝導性及び応力特性に優れた硬化物を与え、半導体業界においてダイボンド材として好適に使用できる導電性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、導電性のエポキシ樹脂組成物は、充填剤として銀が多量に充填されているのが代表的なものであり、このため、熱伝導性及び電気伝導性には非常に優れている。

【0003】しかしながら、半導体業界においては、チップの大型化に伴い、従来のような銀を多量に充填したエポキシ樹脂組成物（ダイボンド材）は膨張係数が大きいと、応力特性の面から半導体素子に悪影響を与えてしまうことから使用できない状況になっている。それ故、膨張係数が小さく、応力特性に優れ、ダイボンド材として好適な材料が望まれている。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、熱伝導性、電気伝導性及び応力特性に優れた硬化物を与える導電性エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物に、無機質充填剤としてAl、Si、B及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属元素の金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末の表面に銀を被覆又は付着させた粒子を配合することにより、熱伝導性及び電気伝導性に優れている上、応力特性にも優れた硬化物を与える導電性エポキシ樹脂組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】従って、本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤としてAl、Si、B及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属元素の金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末の表面に銀を被覆又は付着させた粒子を配合することを特徴とする導電性エ

ポキシ樹脂組成物を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の導電性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を含有するものである。

【0008】ここで、本発明に使用されるエポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであれば如何なるものでも使用可能であるが、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂などが例示されるが、この中でも室温（例えば $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）で液状のエポキシ樹脂が望ましい。

【0009】本発明組成物を半導体素子のダイボンド材として使用する場合は、上記エポキシ樹脂中の水分等で抽出されるハロゲンイオンやアルカリ金属イオンの含有量が 10 ppm 以下、特に 5 ppm 以下であることが好ましい。これらイオンの含有量が 10 ppm を越えると半導体素子の信頼性、特に耐湿性に悪影響を与える場合がある。

【0010】また、硬化剤としては、例えばメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミックス酸等の酸無水物全般を使用することができる他、ジシアジアミド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジド等を使用することができる。

【0011】硬化剤として酸無水物を用いる場合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対して $0.3\sim 0.7$ モル、特に $0.4\sim 0.6$ モルの範囲が望ましい。配合量が 0.3 モルに満たないと硬化性が不十分になる場合があり、 0.7 モルを越えると未反応の酸無水物が残存し、ガラス転移温度の低下となる場合がある。

【0012】硬化剤としてカルボン酸ヒドラジドを配合する場合の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対して $0.3\sim 0.7$ モル、特に $0.4\sim 0.6$ モルの範囲が望ましい。この配合量が 0.3 モルに満たないと硬化性に劣る場合があり、 0.7 モルを越えると、可使時間が短くなり作業性に劣ったり、また、保存安定性に劣る場合がある。

【0013】本発明組成物には、硬化促進剤を添加することが好ましい。硬化促進剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体を使用することができる。なお、このイミダゾール誘導体は、酸無水物系硬化剤の硬化促

進剤として使用できる他、エポキシ樹脂の硬化剤としても使用できる。

【0014】硬化促進剤としてイミダゾール誘導体を使用する場合は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100部（重量部、以下同様）に対して0.01～10部、特に0.5～5部とすることが好ましく、配合量が0.01部未満では硬化性に劣る場合があり、10部を越えると硬化性は良好であるものの、保存性が低下する場合がある。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記成分以外に硬化物の応力を低下させる目的でシリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーン変性樹脂（例えばアルケニル基含有エポキシ樹脂又はフェノール樹脂とオルガノハイドロジェンポリシロキサンとのヒドロシリル化付加反応による共重合体など）や液状のポリブタジエンゴムなどを配合してもよい。

【0016】本発明では、無機質充填剤としてAl、Si、B及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属元素の金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末の表面に銀を被覆又は付着させた導電性粒子を使用する。

【0017】ここで、上記金属酸化物、複合金属酸化物及び金属チッ化物として具体的には、アルミナ、ボロンナイトライド、チッ化アルミ、チッ化珪素、溶融シリカ、結晶シリカ、マグネシア、マグネシウムシリケートやAl-Si、Mg-Alなどの複合金属の酸化物（例えばアルミナ-シリカ（ムライト相）、マグネシア-アルミナ（スピネル相）など）等から選択される1種又は2種以上が例示される。これら粉末の中では、特に硬化時における応力を低下させることが可能な、熱伝導率が大きく、かつ熱膨張係数の小さなアルミナ、ボロンナイトライド、チッ化アルミ、チッ化珪素が望ましい。

【0018】上記金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末に銀を被覆又は付着させて導電性を付与させるためには、金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粉末100部に対して銀を30～150部、特に40～100部使用して表面をコートすることが望ましく、30部未満では十分な導電性を付与できない場合があり、150部を越えると銀の量が多すぎて価格が非常に高くなる上、熱膨張係数も大きくなってしまう場合がある。

【0019】銀を粉末表面に被覆又は付着する方法としては、湿式で粒子表面にメッキする方法や、ハイブドリゼーションなどの方法を採用することができる。銀の粒子表面上での被覆又は付着状態は、全粒子表面を被覆したもの、あるいはスポット状に銀が付着したものなどいずれも使用可能である。中でも高い電気伝導性を付与する為には粒子表面全体を銀で被覆したものが望ましい。

【0020】銀を被覆又は付着させた導電性粒子の粒度分布は、平均粒径が0.5～30ミクロン、特に1～10ミクロンで、最大粒径が74ミクロン以下のものが好

ましい。平均粒径が0.5ミクロン未満では粘度が高くなり組成物に多量に充填できない場合があり、30ミクロンを越えると粗い粒径が多くなり、ディスペンサーの細いニードルを塞いでしまう可能性がある。

【0021】上記の金属酸化物、複合金属酸化物又は金属チッ化物粒子は、熱伝導率が5W/mK以上、通常5～200W/mK、特に10～160W/mKの範囲であることが好ましく、5W/mK未満では銀を被覆又は付着した導電性粒子を配合した組成物に十分な熱伝導性が得られず応力特性に劣る場合がある。

【0022】更に、銀単独の粒子では、銀の比重が大きいため樹脂中に分散させた場合、銀が沈降するが、本発明で使用する銀を被覆又は付着した導電性粒子は、比重が銀に比べて軽いため沈降を防止できる利点もあり、銀を付着させた導電性粒子の比重は、3～8の範囲とすることができる。

【0023】銀を被覆又は付着させた導電性粒子の使用量は、通常エポキシ樹脂と硬化剤の総量100部に対して100～1000部、特に200～800部の範囲が好適であり、100部に満たないと満足な導電性付与効果が得られない場合があり、1000部を越えると組成物の粘度が高くなり、作業性に劣ったものとなる場合がある。

【0024】本発明組成物には、無機質充填剤として上記銀を被覆又は付着させた導電性粒子の他に更に導電性を付与するために従来から公知の球状銀粉末や鱗片状銀粉末、アルミニウム粉末、金粉末、銅粉末、ニッケル粉末などを添加してもよい。導電性粒子の形状には特に限定はなく、フレーク状、樹枝状、球状等のフィラーを単独でまた混合して用いることができる。また、シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、チッ化珪素、チッ化アルミ等を熱伝導性や低膨張化のために添加してもよい。また、チクソ性付与のためアエロジル等の超微粒子シリカを添加することもできる。なお、これら他の無機質充填剤の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができるが、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100部に対して1～10部が好適である。

【0025】また、本発明組成物には、粘度を下げる目的のために従来より公知のn-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシドのような希釈剤を添加することができる。

【0026】更に、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤やカーボンブラック等の着色剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーンオイルなどの濡れ向上剤や消泡剤なども場合によっては添加することができる。なお、これら添加剤の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0027】本発明の導電性エポキシ樹脂組成物は、例えばエポキシ樹脂と硬化剤を同時に又は別々に必要により加熱処理を加えながら攪拌、溶解、混合、分散させ、これらの混合物に無機質充填剤を加えて混合、攪拌、分散させることにより得ることができる。混合、攪拌、分散等の装置は特に限定されないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物は、加熱により容易に硬化し得るもので、硬化条件は特に制限されないが、通常150～200℃で1～4時間ポストキュアすることが望ましい。

【0029】

【発明の効果】本発明の導電性エポキシ樹脂組成物は、充填剤として銀粉を用いた従来の導電性エポキシ樹脂組成物に比べて熱膨張係数が小さく、優れた応力特性を有し、半導体素子に与える応力による影響を低減することに有効である。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

〔実施例1～5、比較例1、2〕ビスフェノールA型エポキシ樹脂(RE310:日本化薬社製)90部、硬化剤としてジシアングリアミド(DYCY:日本カーバイド工業社製)8部、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403:信越化学工業社製)1部、フェニルグリシジルエーテル(PGE-H:日本化薬社製)10部、硬化触媒2, 4, 6-トリジメチルアミノメチルフェノール(DMP-30:化薬アクゾ社製)0.8部と、表1に示す銀コート充填剤及び銀粉(シルコートAgC-GS:福田金属社製)をそれぞれ表2に示す割合で配合し、3本ロールで均一に混練することにより、7種類のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0031】これらのエポキシ樹脂組成物について下記試験を行った。結果を表2に示す。

試験方法:

Tg、線膨張係数:5×5×15mmの試験片を用い

て、TMA(熱機械的分析器)(理学社製商品名TAS200)により毎分5℃の速さで昇温したときの値を測定した。なお、CTE-1は50～80℃の線膨張係数、CTE-2は200～230℃の線膨張係数の値である。

粘度: BH型回転粘度計を用いて4rpmの回転数で25℃における粘度を測定した。

熱伝導率: それぞれの組成物を175℃で4時間の条件で硬化させて得られた50mm×10mm×厚さ2mmの試験片を上部ヒーターの間にサンドイッチ状に挿入し、空気圧にて一定に密着させ、50℃で定常状態に達した後の試験片両面間の温度差、熱量計出力から自動的に熱コンダクタンスを算出し、この熱コンダクタンスの値と試験片の厚さとの積から熱伝導率を求めた。

体積抵抗率: それぞれの組成物を175℃で4時間の条件で硬化させて得られた長さ150mm×幅20mm×厚さ1mmの試験片を絶縁板上におき、両端をクリップで固定し、これについて実測した電気抵抗値をもとに下記計算式により体積抵抗率を求めた。

【0032】

【数1】

$$\rho = \frac{RTW}{L}$$

ρ : 試験片の体積抵抗率($\Omega \text{ cm}$)

L: 電圧電極間の幅(cm)

R: 実測抵抗値(Ω)

T: 試験片厚さ(cm)

W: 試験片幅(cm)

【0033】熱衝撃性不良率: 銅フレームの上に導電性エポキシ樹脂組成物を均一に塗布し、この樹脂上に10×10mmにカットした0.6mm厚のシリコンウェハーをのせ、175℃で4時間硬化させて試験片を得た。この試験片を-55℃で1分間～160℃で30秒間の熱サイクルを繰り返す、100サイクル後にクラック及び剥離が発生しているものを不良とし、不良率を測定した(試験数20)。

【0034】表2の結果より、本発明の導電性エポキシ樹脂組成物は、熱伝導性、電気伝導性及び応力特性に優れた硬化物を与えることが確認された。

【0035】

【表1】

銀コート充填剤の種類	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
無機質充填剤の種類	結晶シリカ	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	AlN	AlN
銀被覆処理前の無機質充填剤の熱伝導率 (W/mK)	12	15	15	140	140
銀付着率 (重量%)	30	30	50	30	50
平均粒径 (μm)	3.5	3.4	3.0	3.2	3.4
比重	4.5	5.8	7.0	5.3	6.6

【0036】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
RE310	90	90	90	90	90	90	90
DYCY	8	8	8	8	8	8	8
PGE-H	10	10	10	10	10	10	10
KBM403	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DMP-30	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(1)	250						
(2)		310					
(3)			380				
(4)				280			
(5)					350		
銀粉						300	550
ゲル化時間 (秒/150℃)	32	33	33	33	33	32	33
Tg (℃)	152	150	152	151	150	150	149
CTE-1 (ppm/℃)	25	35	30	32	38	45	40
CTE-2 (ppm/℃)	100	148	135	145	120	190	150
粘度 (ポイズ/25℃)	800	1200	2700	1000	2500	1500	5000
熱伝導率 (W/mK)	2.5	3.0	3.0	3.0	3.0	1.5	3.0
体積抵抗率 (10 ⁻⁴ Ωcm)	1>	1>	1>	1>	1>	20	1>
熱衝撃性 不良率 (%)	0	0	10	0	0	30	100

フロントページの続き

(72)発明者 隅田 和昌

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 塩原 利夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内